

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-153707

1625

(43) Date of publication of application : 11.06.1996

(51) Int.Cl.

H01L 21/3065  
 H01L 27/04  
 H01L 21/822  
 H01L 27/10  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242

(21) Application number : 06-294396

(71) Applicant : NEC CORP

(22) Date of filing : 29.11.1994

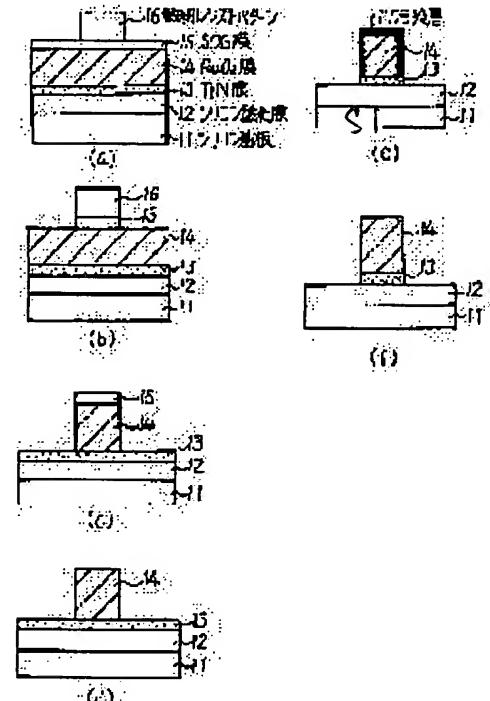
(72) Inventor : TOKASHIKI TAKESHI

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To remove contamination an electrode surface caused by dry-etching by, after selectively dry-etching an electrode containing ruthenium, etc., selecting such gas as oxygen gas and ozone gas, for treating the surface of a material with plasma.

CONSTITUTION: On a silicon substrate 11, a silicon oxide film 12, TiN film 13, RuO<sub>2</sub> film 14 and SOG film are formed, and further a fine resist pattern 16 is formed. Next, the SOG film 15 is dry-etched, then, after the RuO<sub>2</sub> film 14 is etched with the SOG film 15 as a etching mask, the TiN film 13 is etched with the RuO<sub>2</sub> film 14 as a etching mask. As a result, an anisotropic fine pattern is obtained, and at the same time, the fine pattern is covered with a contamination layer containing chlorine, fluorine and carbon. Then, with the substrate on which the fine pattern was previously formed, oxygen is introduced at specified pressure in a surface treatment device, oxygen plasma is generated by utilizing microwave discharge, and the contamination layer 17 is removed using it.

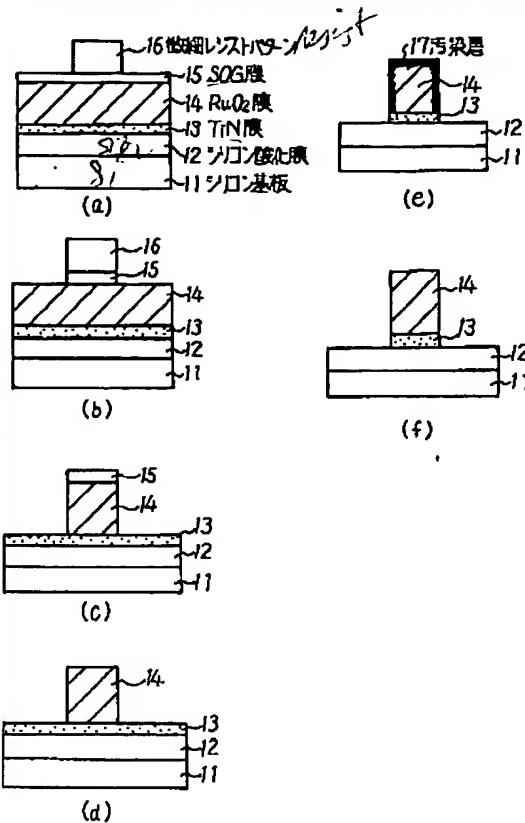


## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.1999

Drawing selection [Representative drawing] ▾



[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL FIELD**

---

[Industrial Application] Especially this invention relates to the surface treatment of the noble metals after micro processing about the manufacture method of a semiconductor device.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In recent years, research and development of the microelectronics device (for example, a dynamic RAM (DRAM) and EFURAMU (FRAM)) which applied a typical conductivity oxide (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, and RhO<sub>2</sub>) with rutile structure and platinum as a capacitor electrode material show remarkable progress. Development of process technology, such as the aforementioned conductive oxide and membrane formation technology of platinum, and ultra-fine processing technology, is indispensable to manufacture of this micro device.

[0003] RuO<sub>2</sub> among the aforementioned conductive oxides this invention person has already proposed the technology which carries out dry etching. This technology is explained using drawing 5. A silicon oxide 2 is formed on a silicon substrate 1. Next, the titanium-nitride film 3 is formed by the sputtering method on the aforementioned silicon oxide 2. Furthermore the reactant spatter RIGGU method using oxygen gas is used, and it is RuO<sub>2</sub> on the aforementioned titanium-nitride film 3. A film 4 is formed. Next, the silicon oxide 5 used as an etching mask is formed, and the detailed resist pattern 6 is obtained in applying and developing a photosensitive resist on the aforementioned silicon oxide 5 (refer to drawing 5 (a)).

[0004] First, dry etching of the silicon oxide 5 is carried out using an efficient consumer response (Electron Cyclotron Resonance) plasma dry etching system. the used etching gas -- CHF<sub>3</sub> it is ( drawing 5 (b) ). And the silicon oxide 5 by which etching was carried out [ aforementioned ] is used for an etching mask, and it is RuO<sub>2</sub>. A film 4 is \*\*\*\*\*ed using the aforementioned dry etching system by the mixed gas (the mixed ratio of chlorine is effective to 75% at the maximum) of oxygen and chlorine (refer to drawing 5 (c)). Then, it is CHF<sub>3</sub> about the silicon oxide 5 which became unnecessary. Etchback removes using gas (refer to drawing 5 (d)). RuO<sub>2</sub> to which it \*\*\*\*\*ed at the end The detailed pattern 7 is formed by using a film 4 for an etching mask and \*\*\*\*\*ing the titanium-nitride film 3 by chlorine gas (refer to drawing 5 (e)).

[0005] With the above-mentioned technology, the front face of the detailed pattern 7 will be \*\*(ed) by plasma henceforth [ the etchback process of a silicon oxide 5 ]. Consequently, the front face of the aforementioned detailed pattern 7 is polluted with the elements in etching gas (carbon, halogen, etc.).

[0006] Drawing 6 shows the result which observed the surface state after detailed pattern 7 formation with the micro Auger-analysis vessel. In a front face, it turns out that it is polluted with chlorine, a fluorine, and carbon. If an electron device is formed in this state where it was polluted, possibility of deteriorating remarkably is reliable the electrical property of the device, and over a long period of time [ its ].

[0007] Namely, in order to acquire reliability the electrical property of an electron device, and over a long period of time [ its ], it is necessary to be in the state very near it where after micro processing by dry etching is equivalent to the time of electrode-material membrane formation as for detailed pattern 7 front face or.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL PROBLEM**

---

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** By the manufacture method of the conventional semiconductor device, contamination by carbon, the halogen, etc. arises on an electrode-material front face in the process which forms the detailed pattern of platinum or a conductive oxide by dry etching. This contamination has a bad influence on the electrical property of an electron device, and its long-term reliability remarkably.

**[0009]** this invention is to offer the manufacture method of a semiconductor device including the surface treatment method characterized by removing this contamination and bringing an electrode surface state close to the time of electrode-material membrane formation, equivalent, or it extremely.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**MEANS**

---

[Means for Solving the Problem] In order to remove contamination on the front face of an electrode which produced this invention in dry etching in the manufacture method of the semiconductor device containing platinum or a conductive oxide after the detailed pattern formation according to dry etching using the gas containing especially carbon or a halogen in order to attain the aforementioned purpose, at least one or more kinds of gas chooses among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen-oxide gas successively, and it is characterized by to include the process which processes the front face of the aforementioned material by plasma.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, it explains per example of this invention. Drawing 1 is the process cross section showing one example of this invention.

[0014] A silicon substrate 11 is oxidized thermally and a silicon oxide 12 is formed to 400nm thickness. Next, the TiN film 13 is formed by the DC magnetron sputtering method on the aforementioned silicon oxide 12 at 50nm thickness. Furthermore, RuO<sub>2</sub> film 14 is formed on the aforementioned TiN film 13 at 500nm thickness using the reactant DC magnetron sputtering method using oxygen gas. Next, the SOG (Spin on Glass) film 15 which consists of the organic silica used as an etching mask is applied, membranes are formed to 320nm thickness, and the detailed resist pattern 16 is obtained in exposing and developing a photosensitive resist with an application and optical lithography equipment on the aforementioned SOG film 15 (refer to drawing 1 (a)).

[0015] Next, dry etching of the SOG film 15 is carried out by the efficient consumer response plasma dry etching system. The used dry etching conditions are etching gas CHF<sub>3</sub>. It was set as the flow rate of 20sccm(s), and the pressure was maintained at 10mTorr(s). In order to impress 760W and to control 2.45GHz microwave power further to the value of a request of the in-on kinetic energy in the plasma over an etched substrate for plasma production, 2MHz RF power was impressed to the lower electrode supporting an etched substrate 15W. Etching time was made into 66 seconds (refer to drawing 1 (b)). Then, the SOG film 15 by which etching was carried out [ aforementioned ] is used for an etching mask, and it is RuO<sub>2</sub>. A film 14 is \*\*\*\*\*ed by the mixed gas of oxygen and chlorine. The etching conditions in that case are gas reservoir flow rate 200sccm, 10% of chlorine mixing percentage, pressure 15mTorr, microwave 220W, RF 150W, and etching time 208 seconds (refer to drawing 1 (c)). RuO<sub>2</sub> It is CHF<sub>3</sub> after the etching end of a film 14 about the SOG film 15 which became unnecessary. It removes by the etchback method using gas. Etchback conditions presupposed that it is equivalent to the aforementioned SOG film etching conditions (refer to drawing 1 (d)). Then, RuO<sub>2</sub> formed in the detailed pattern A film 14 is used for an etching mask and the TiN film 13 is \*\*\*\*\*ed by chlorine gas. Etching conditions were set to chlorine quantity-of-gas-flow 100sccm, pressure 15mTorr, microwave electrode 220W, and RF power 50W. Consequently, while the detailed pattern of an anisotropy as shown in drawing 1 (e) was obtained, the detailed pattern front face was being worn in the pollution layer 17 containing chlorine, a fluorine, and carbon.

[0016] next, the substrate in which the detailed pattern is already formed for the purpose of removing the aforementioned pollution layer 17 -- the surface treatment equipment from the aforementioned efficient consumer response etching system -- the atmosphere -- \*\*\*\* -- it conveyed without things The aforementioned surface treatment equipment can introduce oxygen gas under the pressure of number 10Torr from Number Torr, and oxygen plasma can be generated by using the microwave discharge using 2.45GHz microwave. And it has structure which only the oxygen atom and molecule which prevented the inflow to the substrate of a charged particle and were activated can contribute to surface treatment by preparing a metal grid between a plasma production field and a substrate, and grounding a metal grid electrically. Generally such plasma is called downstream plasma. surface treatment conditions -- 400sccm(s) and the pressure were made to 3Torr(s), and 150 degrees C and surface treatment time were made [ the oxygen gas flow rate / microwave ] into 180 seconds for 660W and substrate heating temperature In this way, the pattern with which the pollution layer was removed is obtained ( drawing 1 (f) ).

[0017] Drawing 2 shows the result which observed the front face of the detailed pattern after performing the aforementioned surface treatment using the micro Auger-analysis machine. A pollution layer is removed completely and a surface state is RuO<sub>2</sub>. The state near at the time of membranous membrane formation, i.e., the composition ratio of Ru and O, is about 1 to 2.

[0018] In addition, although the example which used downstream plasma as surface treatment equipment was spread in the steamy example, even if capacity-coupling type plasma equipment, dielectric combination type plasma

equipment, efficient consumer response plasma equipment, helicon wave plasma equipment, etc. are used for this invention as surface treatment equipment, it is effective. Moreover, it is effective even if it uses ozone gas, a steam, nitrogen oxide gas, etc. instead of oxygen gas. Furthermore, it is RuO<sub>2</sub> as an etched material. Although the example was spread, this invention is effective also to the surface treatment after carrying out dry etching of a ruthenium, iridium and its oxide, an osmium and its oxide, a rhodium, its oxide, and the platinum with the plasma using the gas containing an AROGEN element as an etched material. That is, the composition of steamy each example is instantiation at an edge, and the manufacture method of the semiconductor device of this invention includes the manufacture method of a semiconductor device of having added various corrections and change, from the composition of a steamy example.

[0019] Drawing 3 shows the thin film capacitor obtained by the method of this invention. n type silicon substrate whose resistivity of 101 is 0.01-ohmcm, and 102 The silicon oxide of a layer insulation film (500nm), Contest [ DOPINKU / Lynn as a conductor layer / 103 / with the contest ] polysilicon, and 104 RuO<sub>2</sub> as a barrier metal / (500nm) TiN (50nm), As for 105, SrTiO<sub>3</sub> (100nm) as a dielectric film and 106 are aluminum (1 micrometer)/TiN(s) (50nm) as a conductor. The silicon substrate 101 was oxidized thermally, the silicon oxide 102 was formed, opening of the contact was carried out to the desired position, 1-micrometer contest 104 polysilicon was formed by CVD, Lynn was diffused, etchback by the plasma using chlorine gas was performed, and contact was embedded.

[0020] After an appropriate time, RuO<sub>2</sub> / TiN105 was formed by the DC magnetron-sputtering method as a barrier metal, the desired size was processed by the mixed-gas plasma of chlorine and oxygen spread in the example of drawing 1 , and surface treatment by oxygen plasma was performed after that. SrTiO<sub>3</sub> 105 [ 100nm ] are continuously formed at the substrate temperature of 450 degrees C by CVD, aluminum/TiN106 is continuously formed by the DC magnetron-sputtering method, and it is CL2. The desired size was processed using gas plasma.

[0021] Drawing 4 is drawing which compared the current-voltage characteristic of the capacitor which performed surface treatment of this invention, and the conventional capacitor which processes nothing. The conventional capacitor had the large leakage-current value in low electric field. As for this, pollution layers, such as chlorine, a fluorine, and carbon, are considered to be the causes.

[0022] On the other hand, the leakage-current property of the thin film capacitor of this invention was also small, and it turns out that reliability is also superior to the conventional capacitor over a long period of time.

[0023] In addition, at the above-mentioned example, it is SrTiO<sub>3</sub> as a high dielectric constant film. Although the example was spread For this invention, a chemical formula is ABO<sub>3</sub> as a high dielectric constant film. It is expressed. among Ba, Sr, Pb, La, Li, and K as A, respectively At least one or more sorts, What consists of at least one or more sorts in Zr, Ti, Ta, Nb, Mg, Mn, Fe, Zn, and W as B, For example TiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>, O(Zr (Pb, La), Ti) 3, Pb(Mg, Nb) O<sub>3</sub>, Pb(Mg, W) O<sub>3</sub>, Pb(Zn, Nb) O<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, and KHbO<sub>3</sub> (Ba, Sr) Ta 2O<sub>5</sub> of \*\*\* or the other chemical formula, and Bi<sub>4</sub> Ti<sub>3</sub> -- O<sub>12</sub> and BaMgF<sub>4</sub> etc. -- it is effective even if it uses Moreover, although the example of RuO<sub>2</sub>/TiN was spread as a barrier metal, even if this invention uses barrier layers or those laminated structures, such as Ti, and Ta, TaN, ZrN, for a change of TiN, it is effective. Moreover, this invention is RuO<sub>2</sub>. Also in the structure which used a ruthenium, iridium and its oxide, an osmium and its oxide, a rhodium, its oxide, and platinum instead, it is effective. Although the example which used downstream plasma as surface treatment equipment was spread in the further above-mentioned example, even if capacity-coupling type plasma equipment, inductive-coupling type plasma equipment, efficient consumer response plasma equipment, helicon wave plasma equipment, etc. are used for this invention as surface treatment equipment, it is effective. In addition, it is effective even if it uses ozone gas, a steam, nitrogen oxide gas, etc. instead of oxygen gas. That is, the composition of each above-mentioned example is only instantiation, and the manufacture method of the semiconductor device of this invention includes the manufacture method of a semiconductor device of having added various corrections and change, from the composition of the above-mentioned example.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which carries out dry etching of the electrode including at least one or more kinds in a ruthenium and a ruthenium oxide alternatively, and the process which processes the front face of the aforementioned electrode using at least one or more kinds of gas among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen ghost gas successively.

[Claim 2] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which carries out dry etching of the electrode including at least one or more kinds in iridium and an iridium oxide alternatively, and the process which processes the front face of this electrode using at least one or more kinds of gas among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen oxide gas successively.

[Claim 3] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which makes dry etching alternatively an electrode including at least one or more kinds in an osmium and an osmic-acid ghost, and the process which processes the front face of this electrode using at least one or more kinds of gas among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen oxide gas successively.

[Claim 4] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which carries out gong in etching of the electrode including at least one or more kinds in a rhodium and a rhodium oxide alternatively, and the process which processes the front face of this electrode using at least one or more kinds of gas among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen oxide gas successively.

[Claim 5] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which carries out dry etching of the electrode containing platinum alternatively, and the process which processes the front face of this electrode using at least one or more kinds of gas among oxygen gas, ozone gas, steam gas, and nitrogen oxide gas successively.

[Claim 6] The manufacture method of the semiconductor device which uses plasma for the surface treatment method according to claim 1, 2, 3, 4, or 5, and is characterized by things.

[Claim 7] The manufacture method of the semiconductor device characterized by processing the front face of the electrode which remained the electrode using the gas which does not contain both carbon and a halogen.

[Claim 8] The manufacture method of the semiconductor device characterized by exposing the front face of the aforementioned lower electrode to the plasma using the gas which does not contain carbon and a halogen, including an oxygen atom, continuing at it, and growing up the aforementioned quantity dielectric constant film once [ at least ] or more just before putting on the manufacture method of a semiconductor device of having a capacitor element using the high dielectric constant film and forming this high dielectric constant film on the lower electrode of the aforementioned capacitor element.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-153707

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl.  
H 01 L 21/3065  
27/04  
21/822

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 L 21/ 302

F

N

審査請求 有 請求項の数 8 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-294396

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(22)出願日 平成6年(1994)11月29日

(72)発明者 渡嘉敷 健

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

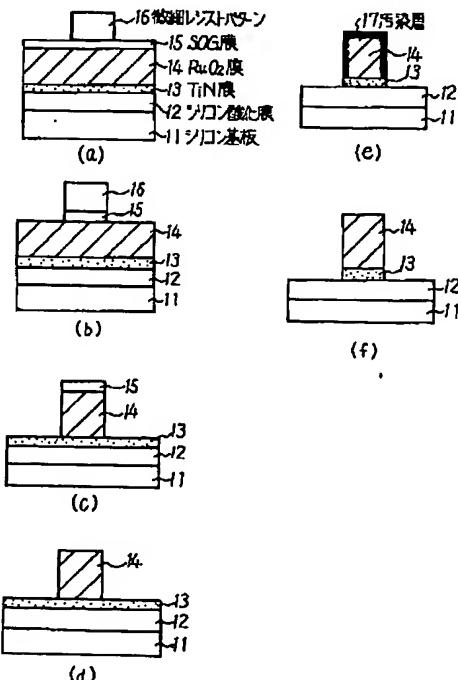
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

## (57)【要約】

【目的】ドライエッティングにより形成された白金や導電性酸化物の微細パターンの表面の炭素及びハロゲン元素等による汚染除去することにある。

【構成】白金や導電性酸化物の電極を選択的にハロゲン元素を含むガスを用いたプラズマを応用したドライエッティングによりエッティングして微細パターン形成後、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを選択し、プラズマにより前記材料の表面を処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルテニウム及びルテニウム酸化物のうち少なくとも一種類以上を含む電極を選択的にドライエッチングする工程と、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを用いて、前記電極の表面を処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 イリジウム及びイリジウム酸化物のうち、少なくとも一種類以上を含む電極を選択的にドライエッチングする工程と、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを用いて、該電極の表面を処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 オスミウム及びオスミウム酸化物のうち、少なくとも一種類以上を含む電極を選択的にドライエッチングする工程と、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを用いて、該電極の表面を処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 ロジウム及びロジウム酸化物のうち、少なくとも一種類以上を含む電極を選択的にドライエッチングする工程と、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを用いて、該電極の表面を処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 白金を含む電極を選択的にドライエッチングする工程と、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを用いて、該電極の表面を処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】 請求項1, 2, 3, 4又は5に記載の表面処理方法にプラズマを用いてことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 電極を炭素およびハロゲン元素の両方を含まないガスを用い残った電極の表面を処理することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】 高誘電率膜を用いたキャパシタ素子を有する半導体装置の製造方法に置いて、前記キャパシタ素子の下部電極上に該高誘電率膜を形成する直前に、少なくとも1回以上、前記下部電極の表面を酸素原子を含み、かつ炭素及びハロゲン元素を含まないガスを用いたプラズマにさらし、それに引き続いて前記高誘電率膜を成長することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、特に微細加工後の貴金属の表面処理に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ルチル構造を有す代表的な導電性酸化物 ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$ ) や

白金をキャパシタ電極材料として応用したマイクロエレクトロニクスデバイス（例えば、ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) やエフラム (FRAM)）の研究開発が著しい進展を見せており、このマイクロデバイスの製造には、前記導電性酸化物及び白金の成膜技術、微細加工技術などプロセス技術の開発が不可欠である。

【0003】 前記導電性酸化物のうち、 $\text{RuO}_2$  をドライエッチングする技術を本発明者はすでに提案している。

図5を用いて、この技術を説明する。シリコン基板1上にシリコン酸化膜2を成膜する。次に、前記シリコン酸化膜2上にスパッタリング法により窒化チタン膜3を成膜する。さらに酸素ガスを用いた反応性スパッタリング法を用いて、前記窒化チタン膜3上に $\text{RuO}_2$  膜4を成膜する。次に、エッチングマスクとなるシリコン酸化膜5を成膜し、前記シリコン酸化膜5上に感光性レジストを塗布及び現像することで微細レジストパターン6が得られる（図5（a）参照）。

【0004】 まず、ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマドライエッチング装置を用いて、シリコン酸化膜5をドライエッチングする。用いたエッチングガスは $\text{CHF}_3$  である（図5（b））。

そして、前記エッチングされたシリコン酸化膜5をエッチングマスクに用いて、 $\text{RuO}_2$  膜4を酸素と塩素の混合ガス（塩素の混合比率は最大で75%まで有効）で前記ドライエッチング装置を用いエッチングする（図5（c）参照）。引き続き、不必要になったシリコン酸化膜5を $\text{CHF}_3$  ガスを用いてエッチバックにより除去する（図5（d）参照）。最後に、エッチングされた $\text{RuO}_2$  膜4をエッチングマスクに用いて、窒化チタン膜3を塩素ガスでエッチングすることで微細パターン7が形成される（図5（e）参照）。

【0005】 上記技術では、シリコン酸化膜5のエッチバック工程以降で、微細パターン7の表面はプラズマに曝されることになる。その結果、前記微細パターン7の表面はエッチングガス中の元素（炭素、ハロゲン元素等）で汚染される。

【0006】 図6は微細パターン7形成後の表面状態を、マイクロオーディオ分析器で観察した結果を示したものである。表面には、塩素、フッ素、炭素によって汚染されていることがわかる。この汚染された状態で電子デバイスを形成すれば、そのデバイスの電気特性及びその長期信頼性は著しく劣化する可能性が高い。

【0007】 すなわち、電子デバイスの電気特性及びその長期信頼性を得るには、微細パターン7表面はドライエッチングによる微細加工後も電極材料成膜時と同等もしくはそれに極めて近い状態になっている必要がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来の半導体装置の製造方法では、ドライエッチングにより白金や導電性酸化

物の微細パターンを形成する過程で、電極材料表面に炭素及びハロゲン元素等による汚染が生じる。この汚染は電子デバイスの電気特性及びその長期信頼性に著しく悪影響を与える。

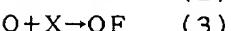
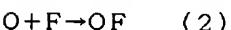
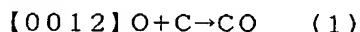
【0009】本発明は、この汚染を除去し且つ電極表面状態を電極材料成膜時と同等、もしくはそれに極めて近付けることを特徴とする表面処理方法を含んだ半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、白金や導電性酸化物を含む半導体装置の製造方法において、特に炭素又はハロゲン元素を含むガスを用いてドライエッチングによる微細パターン形成後、ドライエッチングで生じた電極表面の汚染を除去するため、引き続き酸素ガス、オゾンガス、水蒸気ガス、窒素酸化物ガスのうち少なくとも一種類以上のガスを選択し、プラズマにより前記材料の表面を処理する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0011】

【作用】本発明の原理について説明する。ドライエッチングによる電極の微細加工時点で、電極表面には汚染層が形成される。この汚染層は、主に、ドライエッチングに用いたハロゲンガスやフロロカーボンガスを構成する元素から成る。この汚染層に対して、プラズマ放電により生成された活性化状態の酸素原子及び分子は、汚染層と化学反応する。予想される化学反応式は、以下の通りである。



(3) 式に於いて、Xはフッ素以外のハロゲン元素を表す。上式より、フロロカーボンは活性酸素原子と反応して、一酸化炭素やフッ化酸素となり除去される。また、他のハロゲン元素は飽和蒸気圧の高い酸化ハロゲン化物となって、容易に除去することができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例につき説明する。図1は本発明の一実施例を示す工程断面図である。

【0014】シリコン基板11を熱酸化してシリコン酸化膜12を400nmの膜厚に成膜する。次に、前記シリコン酸化膜12上にDCマグネットロンスパッタリング法によりTiN膜13を50nmの膜厚に成膜する。さらに酸素ガスを用いた反応性のDCマグネットロンスパッタリング法を用いて、前記TiN膜13上にRuO<sub>2</sub>膜14を500nmの膜厚に成膜する。次に、エッチングマスクとなる有機シリカから成るSOG(Spin on Glass)膜15を塗布し320nmの膜厚に成膜し、前記SOG膜15上に感光性レジストを塗布及び光リソグラフィー装置で感光及び現像することで微細レジストパターン16を得る(図1(a)参照)。

【0015】次に、SOG膜15をECRプラズマドライエッチング装置でドライエッチングする。用いたドライエッチング条件は、エッチングガスCHF<sub>3</sub>を20sccmの流量に設定し、圧力を10mTorrに保つた。プラズマ生成のため2.45GHzのマイクロ波電力を760Wを印加し、さらに被エッチング基板に対するプラズマ中のイオン運動エネルギーを所望の値に制御するため、被エッチング基板を支える下部電極に2MHzの高周波電力を15W印加した。エッチング時間は

10 66秒とした(図1(b)参照)。引き続き、前記エッチングされたSOG膜15をエッチングマスクに用いて、RuO<sub>2</sub>膜14を酸素と塩素の混合ガスでエッチングする。その際のエッチング条件は、ガス層流量200sccm、塩素混合率10%、圧力15mTorr、マイクロ波220W、高周波50W、エッチング時間20.8秒である(図1(c)参照)。RuO<sub>2</sub>膜14のエッチング終了後、不要になったSOG膜15をCHF<sub>3</sub>ガスを用いてエッチバック法により除去する。エッチバック条件は前記のSOG膜エッチング条件と同等とした(図1(d)参照)。その後、微細パターンに形成されたRuO<sub>2</sub>膜14をエッチングマスクに用いて、TiN膜13を塩素ガスでエッチングする。エッチング条件は、塩素ガス流量100sccm、圧力15mTorr、マイクロ波電極220W、高周波電力50Wとした。その結果、図1(e)に示すような異方性の微細パターンが得られると同時に、微細パターン表面は塩素、フッ素及び炭素を含む汚染層17で覆われた。

【0016】次に、前記汚染層17の除去を行うことを目的として、すでに微細パターンが形成されている基板30を前記ECRエッチング装置から表面処理装置へ大気に曝すことなしに搬送した。前記表面処理装置は数Torrから数十Torrの圧力下で酸素ガスを導入し、2.45GHzのマイクロ波を用いたマイクロ波放電を利用して酸素プラズマを生成することができる。そしてプラズマ生成領域と基板との間に金属グリッドを設け、金属グリッドを電気的に接地することにより、荷電粒子の基板への流入を防ぎ活性化された酸素原子及び分子のみが表面処理に寄与できるような構造となっている。このようなプラズマは一般にダウンストリームプラズマと称される。表面処理条件は酸素ガス流量を400sccm、圧力を3Torr、マイクロ波を660W、基板加熱温度を150°C、表面処理時間を180秒とした。かくして、汚染層が取り除かれたパターンが得られる(図1(f))。

【0017】図2は、前記表面処理を施した後の微細パターンの表面をマイクロオーディオ分析器を用いて観察した結果を示したものである。汚染層は完全に除去され、表面状態はRuO<sub>2</sub>膜の成膜時に近い状態、すなわちRuとOの組成比がほぼ1対2になっている。

50 【0018】なお、蒸気の実施例では表面処理装置とし

てダウンストリームプラズマを用いた例を述べたが、本発明は、表面処理装置として容量結合型のプラズマ装置、誘電結合型のプラズマ装置、ECRプラズマ装置、ヘリコン波プラズマ装置などを用いても有効である。また、酸素ガスの代わりにオゾンガス、水蒸気、窒素酸化物ガス等を用いても有効である。さらに、被エッチング材料としてRuO<sub>2</sub>の例を述べたが、本発明は、被エッチング材料としてルテニウム、イリジウム及びその酸化物、オスミウム及びその酸化物、ロジウム及びその酸化物、そして白金をアロゲン元素を含むガスを用いたプラズマでドライエッチングした後の表面処理に対しても有効である。すなわち、蒸気各実施例の構成は端に例示であり、本発明の半導体装置の製造方法は、蒸気実施例の構成から様々の修正及び変更を加えた半導体装置の製造方法を含む。

【0019】図3は本発明の方法により得られた薄膜キャバシタを示す。101は抵抗率が0.01Ωcmのn型シリコン基板、102は層間絶縁膜のシリコン酸化膜(500nm)、103は導電体層としてのリンをドーピングしたポリシリコン、104はバリアメタルとしてのRuO<sub>2</sub>(500nm)/TiN(50nm)、105は誘電体膜としてのSrTiO<sub>3</sub>(100nm)、106は導電体としてのAl(1μm)/TiN(50nm)である。シリコン基板101を熱酸化してシリコン酸化膜102を形成し、所望の位置にコンタクトを開口し、CVD法によりポリシリコン104を1μm成膜してリンを拡散し、塩素ガスを用いたプラズマによるエッチバックを行ってコンタクトを埋め込んだ。

【0020】かかる後に、バリアメタルとしてRuO<sub>2</sub>/TiN105をDCマグネットロンスパッタ法により成膜し、図1の実施例に述べた塩素と酸素の混合ガスプラズマにより所望の大きさに加工し、その後酸素プラズマによる表面処理を行った。つづいてCVD法により基板温度450°CでSrTiO<sub>3</sub>105を100nm成膜し、続いてDCマグネットロンスパッタ法によりAl/TiN106を成膜しCL<sub>2</sub>ガスプラズマを用いて所望の大きさに加工した。

【0021】図4は本発明の表面処理を行ったキャバシタと従来の何も処理を行なわないキャバシタの電流-電圧特性を比較した図である。従来のキャバシタは低電界においてリーク電流値が大きかった。これは塩素、フッ素及び炭素などの汚染層が原因と考えられる。

【0022】一方、本発明の薄膜キャバシタはリーク電流特性も小さく、長期信頼性も従来のキャバシタよりも優れていることがわかった。

【0023】なお、上記の実施例では高誘電率膜としてSrTiO<sub>3</sub>の例を述べたが、本発明は、高誘電率膜として化学式がABO<sub>3</sub>で表され、それぞれAとしてBa, Sr, Pb, La, Li, Kのうち少なくとも1種以上、BとしてZr, Ti, Ta, Nb, Mg, Mn,

Fe, Zn, Wのうち少なくとも1種以上からなるもの、例えば、(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Mg, Nb)O<sub>3</sub>, Pb(Mg, W)O<sub>3</sub>, Pb(Zn, Nb)O<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, KHbO<sub>3</sub>など、あるいはそれ以外の化学式の、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BaMgF<sub>4</sub>などを用いても有効である。また、バリアメタルとしてRuO<sub>2</sub>/TiNの例を述べたが、本発明はTiNの変わりにTiやTa, TiN, ZrNなどのバリア層あるいはそれらの積層構造を用いても有効である。また、本発明はRuO<sub>2</sub>の代わりにルテニウム、イリジウム及びその酸化物、オスミウム及びその酸化物、ロジウム及びその酸化物、そして白金を用いた構造においても有効である。さらに上記の実施例では表面処理装置としてダウンストリームプラズマを用いた例を述べたが、本発明は、表面処理装置として容量結合型のプラズマ装置、誘導結合型のプラズマ装置、ECRプラズマ装置、ヘリコン波プラズマ装置などを用いても有効である。加えて、酸素ガスの代わりにオゾンガス、水蒸気、窒素酸化物ガス等を用いても有効である。すなわち、上記各実施例の構成は単に例示であり、本発明の半導体装置の製造方法は、上記実施例の構成から様々の修正及び変更を加えた半導体装置の製造方法を含む。

## 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を用いれば、ドライエッチングによる白金や導電性酸化物の微細パターン形成過程で生じる、電極材料表面の炭素及びハロゲン元素等による汚染に対し、この汚染を除去し電極表面状態を電極材料成膜時の状態に近付け、且つ電子デバイスの電気特性及びその長期信頼性を損なうことのない、半導体装置の製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す工程断面図。

【図2】図1の方法によって得られたパターンのマイクロオージェ分析器で得られた電極材料表面の組成図。

【図3】図1の方法を用いて形成した薄膜キャバシタの断面図。

【図4】図3のキャバシタと従来のキャバシタの電圧-電流特性図。

【図5】従来例の工程断面図。

【図6】図5のパターンのマイクロオージェ分析器で得られた組成図。

## 【符号の説明】

- 1, 11, 101 シリコン基板
- 2, 5, 12, 102 シリコン酸化膜
- 3, 13 TiN膜
- 4, 14 RuO<sub>2</sub>膜
- 15 SOG膜
- 50 6, 16 微細レジストパターン

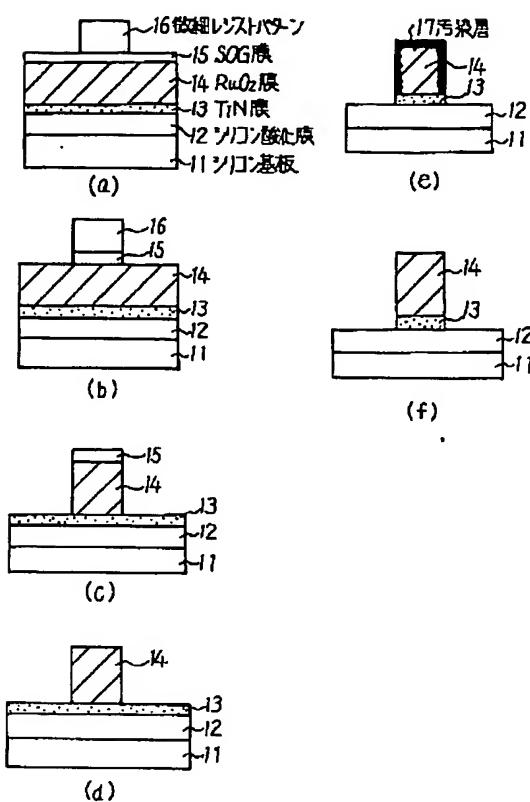
7 線細パターン

17 汚染層

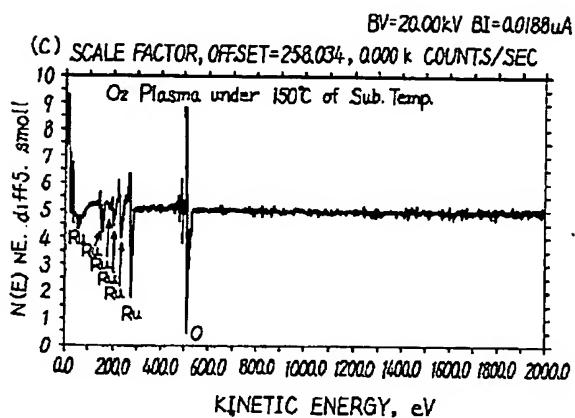
103 リンをドーピングしたポリシリコン

104 バリアメタル  $\text{RuO}_2/\text{TiN}$   
 105  $\text{SrTiO}_3$  膜  
 106  $\text{Al/TiON}$  膜

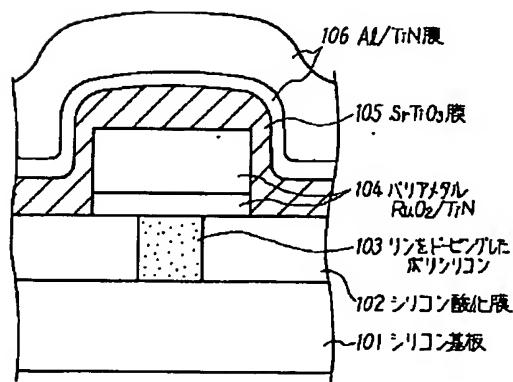
【図1】



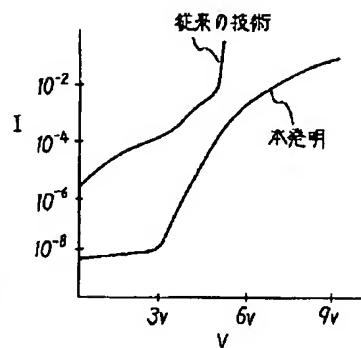
【図2】



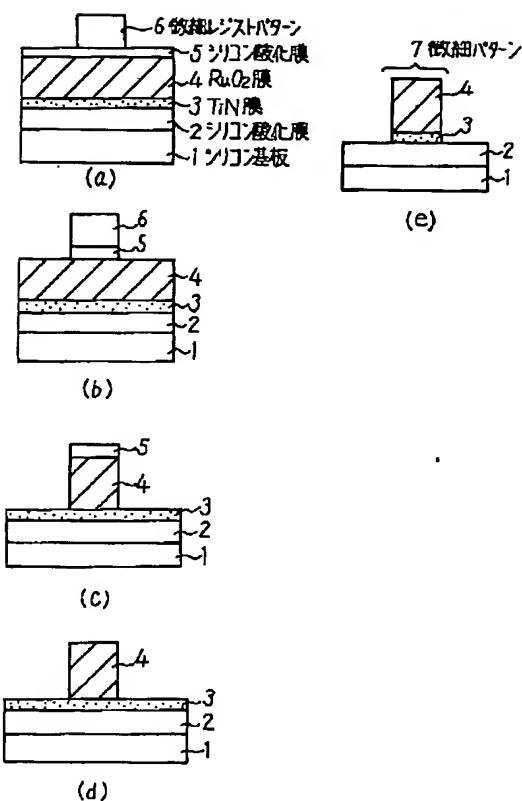
【図3】



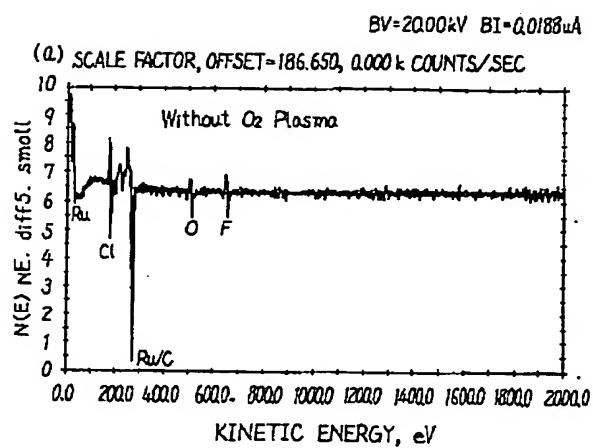
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 27/10  
27/108  
21/8242

識別記号

4 5 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 27/04  
7735-4M

C

27/10 6 5 1